

ISSN 2079-0821



**ВІСНИК**  
**НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО**  
**УНІВЕРСИТЕТУ**  
**“ХПІ”**

**48'2012**

**Харків**

**Т.Д. РЫЩЕНКО**, канд. техн. наук, доц., ХНАГХ, Харьков,  
**К.И. ВЯТКИН**, асп., ХНАГХ, Харьков

### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ И ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ**

В статье приведены результаты анализа существующих технологий производств вяжущих материалов с использованием химически активного вторичного сырья, которые показывают целесообразность использования отходов промышленного производства для расширения сырьевой базы цементной индустрии.

В условиях современного производства, жёсткой конкурентной среды, истощаемости чистых сырьевых источников актуальным становится вопрос усовершенствования технологического процесса с целью снижения себестоимости готовой продукции, а также использования чистого сырья и энергоресурсов. Высокая стоимость топлива и электроэнергии на украинском рынке вынуждает промышленные предприятия искать пути повышения энергоэффективности производств. Одним из путей решения проблемы является использование отходов и вторичного сырья различных отраслей промышленности строительными предприятиями для изготовления строительных материалов. Учитывая потребности строительной отрасли в высокоэффективных материалах полифункционального назначения, а также энергосберегающий фактор при их производстве актуальным является разработка новых технологий производства материалов с использованием отхода производств и вторичного сырья.

Данную проблематику в своих работах рассматривали многие учёные: Пащенко А.А., Мясникова Е.А., Горшков В.С., Бутт Ю.М. и другие [1 – 4].

Целью данной статьи является определение преимуществ использования отходов производства и вторичного сырья с высокой химической активностью для интенсификации технологического процесса производства вяжущих материалов, в частности портландцемента.

Анализ существующих технологий производств вяжущих материалов с использованием химически активного вторичного сырья и отходов промыш-

© Т.Д. Рыщенко, К.И. Вяткин, 2012

ленного производства показывает, что наряду с интенсификацией технологических процессов реализуются также такие задачи как:

- экономические: снижение затрат на производственный процесс, повышение энергоэффективности производства;
- экологические: отсутствие необходимости в утилизации или складировании отходов, снижение темпов разработки исчерпаемых природных ресурсов;
- социальные: снижение себестоимости продукции за счет использования отходов приводит к перенаправлению денежных средств на решения социальных вопросов сотрудников предприятия, снижение стоимости товара повышает покупательскую способность потребителей.

В статье приведены направления, по которым отходы промышленности применяются в производстве цемента:

- комплексное использование сырья, расширение сырьевой базы цементной промышленности;
- снижение удельных норм расхода топливно-энергетических и материальных ресурсов и улучшения качества клинкера [1, 2];
- создание новых специальных видов цементов, обладающих повышенными строительно-техническими свойствами: пластичностью, гидрофобностью, морозостойкостью, сульфатостойкостью, жаростойкостью и др.

Современные технологии позволяют использовать отходы металлургической, топливной, энергетической, химической и деревоперерабатывающей промышленности, а также переработки растительного сырья [5, 6]. Металлургия является одной из ведущих отраслей промышленности по объему перерабатываемого минерального сырья и его удельному расходу на тонну конечной продукции. Наиболее значительными по объему отходами металлургии являются попутно добываемые нерудные породы и отходы обогащения, а также шлаки и шламы [7].

Применение маложелезистых шлаков - доменных и феррохромовых - и создание восстановительной среды при плавке позволяют получать в электропечах белые цементы [8].

Отечественная цементная промышленность занимается выпуском обычного, быстротвердеющего и сульфатостойкого шлакопортландцемента.

Содержание шлака в шлакопортландцементе составляет согласно нормам не менее 21 масс. % и не более 60 масс. % цемента.

Также выпускаются безклинкерные шлаковые вяжущие продукты тон-



кого измельчения шлаков, содержащих добавки активизаторов их твердения [9]. Широко распространен гипсошлаковый цемент группы сульфатно-шлаковых, содержащий 75 – 85 масс. % шлака, 10 – 15 масс. % двуводного гипса или ангидрита, до 2 масс. % оксида кальция или 5 масс. % портландцементного клинкера. Химическая стойкость сульфатно-шлакового цемента выше, чем шлакопортландцемента, что обеспечивает возможность его применение в различных агрессивных средах.

Широко распространены известково-шлаковые и шлакощелочные цементы на основе тонкоизмельченного гранулированного доменного шлака [10], а также извести или щелочного компонента соответственно. Это гидравлические вяжущие вещества, которые применяют для изготовления строительных растворов и бетонов марок не выше 200. Известково-шлаковые цементы по прочности уступают сульфатно-шлаковым. Для получения шлакощелочных цемента наиболее перспективными и экономичными щелочными компонентами считаются не чистые химические вещества, а попутные продукты ряда производств, содержащие соединения натрия и калия. Щелочные компоненты, входящие в состав вяжущего, выполняют роль морозостойкой добавки, поэтому шлакощелочные цементы достаточно интенсивно твердеют при отрицательных температурах [11].

Ценным и весьма распространенным минеральным сырьем для производства строительных материалов являются горелые породы и отходы углеобогащения [2]. В меньшем объеме используются другие отходы топливно-энергетической промышленности (каменноугольная смола, пек, торфяная крошка, сланцевая смола). Золошлаковые отходы можно использовать в составе бесклинкерных вяжущих материалов, и в композиции с цементным клинкером как активную минеральную добавку, а также в качестве сырьевого компонента [3].

Химический состав топливных шлаков в зависимости от состава минеральной части твердого топлива изменяется в широких пределах, масс. %:  $\text{SiO}_2$  – 35,0 ÷ 65,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 10,0 ÷ 25,0;  $\text{CaO}$  – 1,0 ÷ 50,0. В них, как правило, содержится до 20 масс. % и более оксидов железа [4].

Институтом Южгипроцемент на цементном заводе "Первомайский" были проведены успешные испытания по применению золошлаковых отходов Кураховской ГРЭС в качестве алюминатной добавки (4 – 5 масс. %) в сырьевую смесь при обжиге клинкера в печах с конвейерными кальцинаторами. При этом улучшились модульные характеристики сырьевой смеси и содер-

жание алюминатов в клинкере возросло с 4,5 до 8 масс. %. Тонкодисперсную золу-унос можно добавлять непосредственно в сырьевую муку, а золошлаковые отходы необходимо размалывать в сырьевой мельнице совместно с остальными компонентами шихты [5].

Из бесклинкерных зольных вяжущих наиболее известен известково-зольный цемент, получаемый совместным помолом и тщательным смешением измельченных отдельно золы и извести. Состав известково-зольных цементов зависит от содержания в золе активного оксида кальция и минералов, способных к гидратации. Процессом формирования структуры цементного камня можно управлять, добавляя в цемент труднорастворимые соединения [1]. Измененный в их присутствии состав жидкой фазы дает возможность с самого начала направленно воздействовать на формирование структуры цементного камня и оптимизировать его строительно-технические свойства [6].

Разновидностями известково-зольного цемента являются ТЭЦ-цемент и торфозольный цемент. Их получают при сжигании соответственно каменного угля или торфа, предварительно измельченных вместе с известняком. При этом в топках происходит выгорание органических соединений, гидратация и аморфизация глинистого компонента зольной составляющей топлива с частичным ее оплавлением, диссоциация кальцита с образованием тонкодисперсного и активного оксида кальция и взаимодействием его с кислотными оксидами золы топлива [7, 8].

Золы и топливные шлаки могут применяться в качестве сырьевого компонента портландцементного клинкера и активной минеральной добавки при производстве портландцемента, а также композиционных зольных и шлаковых цементов. Золой в составе сырьевой смеси при производстве клинкера можно заменить глинистый и частично известковый компоненты, а в некоторых случаях, улучшить химико-минералогический состав клинкера и условия его обжига [9].

Разработан ряд эффективных зольных цементов на основе летучей сланцевой золы. Гидравлическое вяжущее вещество, получаемое совместным тонким измельчением портландцементного клинкера и мельчайшей фракции летучей золы сланца-кукерсита, называют сланцезольным портландцементом. Возможное содержание золы в этом виде цемента до 25 масс. % [2].

В производстве строительных материалов из отходов и побочных продуктов химической промышленности нашли широкое применение шламы

хлорного производства, используемые, в основном, в качестве добавок к сырью [6], а также шлаки электротермического производства фосфора [7].

Сульфоалюминатный цемент, получаемый с использованием фосфогипса, характеризуется высокой прочностью при любых условиях твердения, что обусловлено высокой плотностью, способствующей снижению испарения влаги [5].

Ташкентскими учеными разработан новый тип вяжущих на основе отходов химической промышленности, содержащий фосфогипс, в качестве сульфосодержащего компонента [10].

Сульфоалюминатно-сульфосиликатный цемент (САС) получают из карбонатного компонента (известняка), алюмосиликатного компонента с повышенным содержанием глинозема (при получении белого цемента – каолиновая глина, обычного цемента – некондиционные бокситы) и сульфосодержащий компонент (фосфогипс). Расчет сырьевых смесей осуществляется для получения вяжущих, состоящих из  $C_3A_3CS$ ,  $C_{12}A_7$ ,  $C_3S$ ,  $2(C_2S)C\hat{S}$  и  $nC_4AF$ , иногда с избытком  $CaSO_4$ , при этом клинкера с модулем  $n_s < 1$  относятся сульфоалюминатно-белитовым (САБ), а при  $n_s > 1$  – к сульфоалюминатно-сульфосиликатным (САС) [7]. В производственных условиях температура обжига сульфоминерального клинкера на 200 – 250 °С ниже, чем температура обжига обычного портландцементного клинкера. Сульфоалюминатно-сульфосиликатные цементы являются быстросхватывающимися, быстротвердеющими вяжущими марки не ниже 400 [10].

Вопрос о промышленном использовании фосфогипса для совместного получения цемента и серной кислоты был решен на цементном заводе в городе Линце (Германия) [11]. Решение проблемы утилизации массовых промышленных отходов в строительной индустрии чаще всего осложняется повышенной энергоемкостью переработки за счет высокотемпературных переделов [13], а также необходимости использования высокоактивных химических соединений [13]. С целью поиска рациональных решений в этом направлении был апробирован электротермофосфорный шлак на предмет его использования в материалах контактного твердения [12].

**Выводы.** Таким образом, в производстве строительных материалов, в частности, цемента в качестве исходных сырьевых материалов все шире используются отходы различных производств. С этой точки зрения актуальным является расширение базы отходов, в том числе и нефте- и газоперерабаты-



вающей отрасли промышленности, которые могут быть использованы в качестве одного из активных компонентов сырьевой смеси для повышения ее реакционной активности.

Список литературы: 1. Пащенко А.А. Энергосберегающие и безотходные технологии получения вяжущих веществ / А.А. Пащенко, Е.А. Мясникова, Ю.Р. Евсютин. – К.: Вища школа, 1990. – 223 с. 2. Пащенко О.О. Вяжучі матеріали / О.О. Пащенко, В.П. Сербін, О.О. Старчевська. – К.: Вища школа, 1995. – 440 с. 3. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с. 4. Бутт Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1973. – 504 с. 5. Чистяков Б.З. Использование минеральных отходов промышленности / Б.З. Чистяков, А.И. Ляпинов. – Л.: Стройиздат, 1984. – 152 с. 6. Сулейменов А.Т. Охрана окружающей среды – совершенствование безотходной технологии / А.Т. Сулейменов. – М.: ВНИИЭСМ, 1979. – 58 с. 7. Пьячев В.А. Новый железосодержащий продукт для сырьевой смеси цементного производства / [В.А. Пьячев, Л.Ю. Лыцова, Т.П. Черданцева, Л.А. Шабалина] // Цемент. – 1996. – № 3. – С. 31 – 32. 8. Гольдштейн Л.Я. Комплексные способы производства цемента / Л.Я. Гольдштейн. – Л.: Стройиздат, 1985. – 157 с. 9. Кац И.К. Новые декоративные вяжущие на основе доломитового сырья с использованием отходов металлургической, химической и других видов промышленности / И.К. Кац // Комплексное использование сопутствующих пород при добыче руд Курской магнитной аномалии в производстве стройматериалов: Всесоюз. науч.-техн. конф., 23-25 окт. 1973 г.: сборник докл. – Белгород, 1973. – С. 20 – 22. 10. Asim M.E. Die Verarbeitung von Hohefeschlacken zu Zementstoffs, // Zement – Kalk – Gips. – 1992. – № 10. – S. 519 – 528. 11. Жовтя В.Н. Состояние сырьевых ресурсов и использование отходов / В.Н. Жовтя, И.Г. Лугинина // VIII Всесоюз. науч.-техн. совещ. по химии и технологии цемента: 6-7 апр. 1991 г.: сборник докл. – Белгород, 1991. – Раздел 3. – 1991. – С. 298 – 301. 12. Лебедев В.В. Комплексное использование углей / В.В. Лебедев, В.А. Рубан, М.С. Шпарт. – М.: Недра, 1980. – 239 с. 13. Pisters H. Schwermetall im Zement-Kriterien für den Einsatz von Secundarstoffen / H.Pisters // Zement – Kalk – Gips. – 1994. – № 12. – S. 726 – 727.

Поступила в редакцию 25.10.12

УДК 666.9022.2

Использование вторичного сырья и отходов производства при изготовлении вяжущих материалов / Т.Д. Рышарко, К.И. Вяткин // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 48 (954). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 157 – 162. – Бібліогр. 13 назв.

У статті наводяться результати аналізу існуючих технологій виробництва вяжущих матеріалів з використанням хімічно активної вторинної сировини, які показують доцільність використання відходів промислового виробництва для розширення сировинної бази цементної індустрії.

This article presents the results of analysis of existing technologies manufactures binders with reactive secondary raw materials, which show the feasibility of the use of industrial waste products for the expansion of raw materials of cement industry.